

Chem. Ber. 117, 753–762 (1984)

Pentamethylcyclopentadienyl-Übergangsmetall- π -Komplexe, VI¹⁾**Charakterisierung und Umsetzungen des (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-Restes in Wasser**

Ulrich Kölle* und Bernhard Fuss

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 29. April 1983

Die Halogenokomplexe $[\text{CoCp}'\text{X}_2]_2$, $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, $\text{X} = \text{Cl, Br}$ (**2a, b**), bilden in Wasser spontan $\text{CoCp}'\text{-aqua}$ -Kationen. Spektroskopische, elektrochemische und potentiometrische Messungen sprechen für ein einkerniges Kation $[\text{CoCp}'\text{aq}]^{2+}$ (**[3a]**²⁺) in saurer ($\text{pH} < 5$) und ein zweikerniges hydroxoverbrücktes Kation $[(\text{CoCp}')_2(\text{OH})_3]^+$ (**[7]**⁺), fällbar als Tetraphenylborat, neben weiteren Komplexen in alkalischer ($\text{pH} > 9$) Lösung. Aus den wäßrigen Lösungen lassen sich eine größere Anzahl neuer Co(III) -Komplexe $[\text{CoCp}'\text{X}_2]_2$, $\text{X} = \text{NCS, N}_3$ (**10, 11**) bzw. $[\text{CoCp}'\text{L}_n\text{X}_{3-n}]^{(n-1)+}$, $\text{L} = \text{H}_2\text{O, bipy}$, X oder $\text{X}_2 = \text{acac, S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2, o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH})\text{O}$, $\text{CoCp}(\text{PO}(\text{OEt})_2)_3$, Cl, CN, NO_2 (**12–19**) fällen oder extrahieren. Die Lage der längstwelligsten Absorptionsbande folgt in allen diesen Komplexen der spektrochemischen Reihe.

Pentamethylcyclopentadienyl Transition Metal π -Complexes, VI¹⁾**Characterization and Reactions of the (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III) Moiety in Water**

Halogeno Co(III) complexes $[\text{CoCp}'\text{X}_2]_2$, $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, $\text{X} = \text{Cl, Br}$ (**2a, b**) in water spontaneously and completely yield solutions of $\text{CoCp}'\text{-aquo}$ cations. Spectroscopic, electrochemical, and potentiometric investigations indicate a mononuclear cation $[\text{CoCp}'\text{aq}]^{2+}$ (**[3a]**²⁺) in acidic ($\text{pH} < 5$) and a dinuclear hydroxo-bridged cation $[(\text{CoCp}')_2(\text{OH})_3]^+$ (**[7]**⁺) amongst other species in alkaline ($\text{pH} > 9$) solution, where the latter precipitates as the tetraphenylborate salt. From the above aqueous solutions a variety of novel Co(III) complexes such as $[\text{CoCp}'\text{X}_2]_2$, $\text{X} = \text{NCS, N}_3$ (**10, 11**), or $[\text{CoCp}'\text{L}_n\text{X}_{3-n}]^{(n-1)+}$, $\text{L} = \text{H}_2\text{O, bipy}$, X , or $\text{X}_2 = \text{acac, S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2, o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH})\text{O}$, $\text{CoCp}(\text{PO}(\text{OEt})_2)_3$, Cl, CN, NO_2 (**12–19**), were precipitated or extracted. The longest wavelength absorption in the visible spectrum of all these complexes follows the spectrochemical series.

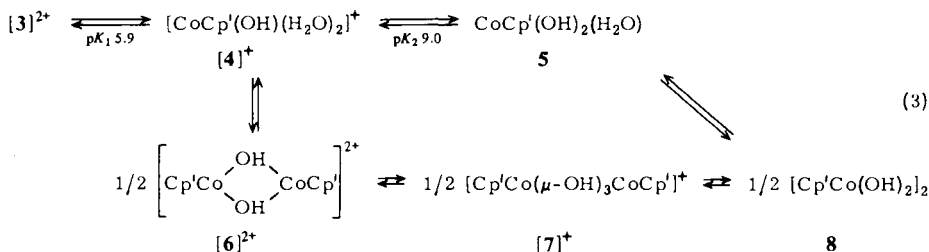
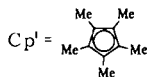
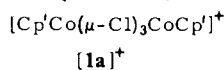
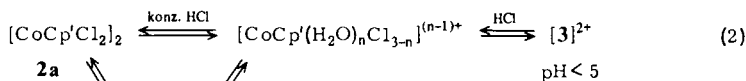
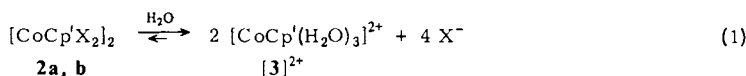
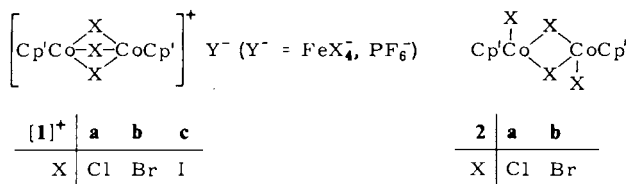
Durch Oxidation oder Valenzdisproportionierung von (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II)-Komplexen^{1,2)} erhielten wir ionische oder molekulare (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-Komplexe $[(\text{CoCp}')_2(\mu\text{-X})_3]^+$, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ (**[1]**⁺), bzw. $[\text{CoCp}'(\mu\text{-X})\text{X}]_2$ (**2**), welche die Cobaltanaloge der länger bekannten (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium- und -iridium-Verbindungen³⁾ darstellen. Die Umsetzung dieser zweikernigen Halogenokomplexe mit Donorliganden liefert den einkernigen Komplexotyp $[\text{MCp}'\text{L}_n\text{X}_{3-n}]^{(n-1)+}$, wobei insbesondere für $\text{M} = \text{Rh}$ und Ir die ionischen Liganden X und die Neutralliganden L nahezu beliebig variiert werden können^{4–12)}. Demgegenüber beschränkte sich für Cobalt als Zentralmetall das Ligandenspektrum auf weiche Kohlenstoff- ($\text{CN}^{13)$, $\text{CNR}^{14)$), Stickstoff-^{14–16)} und Phosphor-¹⁶⁾ Donatoren.

Während (Cyclopentadienyl)cobalt(III)-Komplexe wie das Tris(acetonitril)-Kation $[\text{CoCp}(\text{NCMe})_3]^{2+}$ mit Sauerstoff-Liganden, insbesondere auch Wasserspuren, in Cobalticenium- und Co^{2+} -Ionen disproportionieren¹⁵⁾, lösen sich die (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-halogeno-Komplexe ohne Dekomplexierung in Wasser. Aus der wäßrigen Lösung lassen sich in einfacher Weise eine große Anzahl neuer (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-Komplexe gewinnen.

Aqua- und Hydroxo(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-Kationen

Sowohl die (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-Komplexe **1**⁺ und **2** als auch die (Pentamethylcyclopentadienyl)halogenocobalt(II)-Komplexe $[\text{CoCp}'(\mu\text{-X})_2]^{1,2)}$ lösen sich in Wasser zu einer intensiv blauen Lösung, die erst allmählich unter Abscheidung weißer Flocken die blaßrote Farbe des Aquacobalt(II)-Ions annimmt. Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden mit der wäßrigen Lösung frisch bereiteter Proben von **2a** (X = Cl) oder **b** (X = Br) durchgeführt.

Das Absorptionsspektrum der blauen, ca. 10^{-2} M Lösung (Kurve 1 in Abb. 1) ändert sich nicht, wenn die Halogenid-Ionen vollständig ausgefällt werden, d. h. die Aquotisierung von **2a, b** zum metallorganischen Aqua-Ion **3**²⁺ (Gl. (1)) verläuft schnell und vollständig. Aus ca. 1 M HCl kann mit Methylenechlorid **1a**⁺ als Tetrachloroferrat und aus konzentriert salzsaurer Lösung auch **2a** extrahiert werden. Eine Fällung von



$[3]^{2+}$ durch großvolumige Anionen (PF_6^- , SiF_6^{2-} u. a.) erfolgt nicht. $[3](\text{ClO}_4)_2$ und $[3](\text{BF}_4)_2$ erhielten wir als hellblaue Kristallpulver durch Gefrier-trocknen entsprechend angesäuertter Lösungen im Hochvakuum. Deren $^1\text{H-NMR}$ - und Absorptionsspektren entsprechen denen der Ausgangslösung, analytisch wurde jedoch z. B. für $[3](\text{BF}_4)_2$ neben dem erwarteten C:H-Verhältnis (15:21) ein geringer Cobaltüberschuß aus der nicht zu vermeidenden sauren Zersetzung von $[3]^{2+}$ gefunden.

Zwischen pH 6 und 7.5 tritt ein Farbumschlag von Blau nach Violett ein. Violette alkalische Lösungen erhielten wir auch durch Ionenaustausch von **2a, b** an einem stark basischen Anionenaustauscher. Hieraus kann ein Tris- μ -hydroxo-Kation ($[7]^+$), ein bei klassischen Cobalt(III)-Komplexen häufig gebildeter Konstitutionstyp (sog. Triol¹⁷⁾), als Tetraphenylborat gefällt werden.

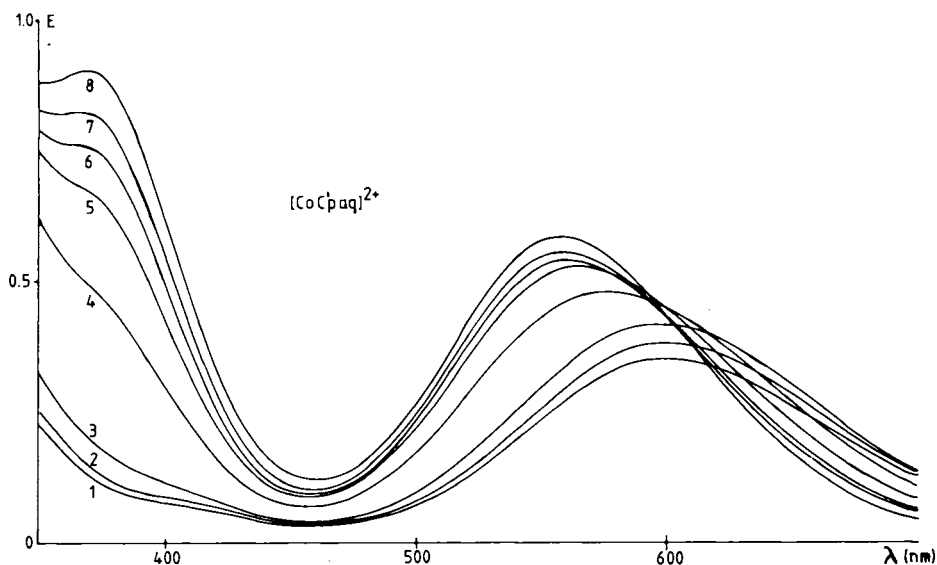


Abb. 1. Absorptionsspektrum von $[3]^{2+}$, $7,5 \cdot 10^{-4}$ M in Wasser, bei verschiedenen pH-Werten. Kurve Nr./pH: 8/11.75; 7/9.9; 6/8.9; 5/8.0; 4/7.0; 3/6.0; 2/5.1; 1/4.0

Die potentiometrische Titration perchlorsaurer Lösungen von $[3]^{2+}$ mit 0.1 N NaOH lieferte drei Stufen im Abstand von je einem Äquivalent Base. Die erste Stufe, die der Neutralisation überschüssiger Säure entspricht, markiert den Beginn der Deprotonierung von $[3]^{2+}$. Die zweite und dritte Stufe entsprechen dann den Äquivalenzpunkten für die Bildung des Monohydroxo-Kations $[4]^+$ und des Dihydroxokomplexes **5** bzw. deren Kondensationsprodukten $[6]^{2+}$ und **8**. Letztere haben wir in Analogie zu den bei Amminaquacobalt-Komplexen beobachteten Polyolen^{17,18)} formuliert. Eine Stufe für $[7]^+$, die einem Basenverbrauch von 1.5 Äquivalenten entsprechen würde, haben wir nicht beobachtet. Das Gleichgewicht $[4]^+ \rightleftharpoons [6]^{2+} \rightleftharpoons [7]^+$ manifestiert sich jedoch bei der Titration durch ein zeitlich verzögertes Pufferverhalten zwischen pH 7.5 und 9. Bei der Rücktitration mit 0.1 N HClO_4 tritt nur eine einzige Stufe auf. Wie die Cobaltamminpolyole¹⁷⁾ werden offenbar auch die hier vorliegenden Hydroxokomplexe nur

langsam und bei niedrigerem pH gespalten. Die Simulation der Titrationskurve (als Hydroxylierungsfunktion $\bar{n}(\text{pH})$ ¹⁸) in Abb. 2 wiedergegeben) gelingt mit den $\text{p}K$ -Werten 5.9 und 9.0 ± 0.15 für die beiden Deprotonierungsstufen. Den abweichenden Kurvenverlauf bei mittleren pH -Werten führen wir auf die bei der Simulation nicht berücksichtigte Pufferwirkung von $[\text{7}]^+$ zurück.

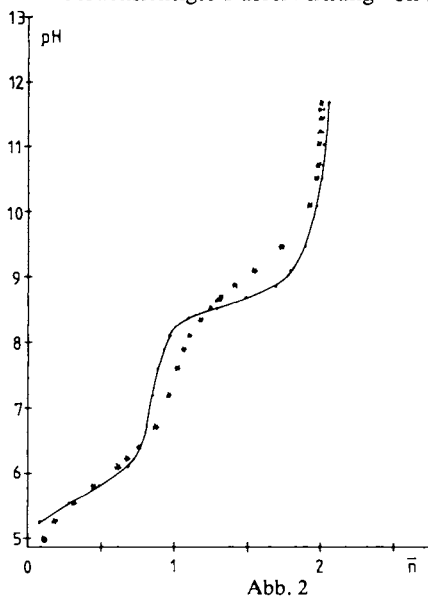


Abb. 2

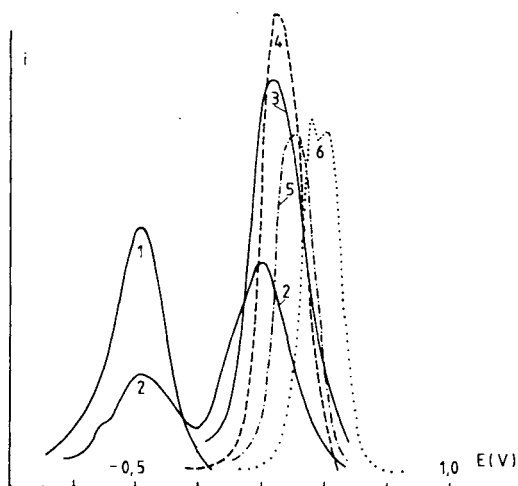


Abb. 3

Abb. 2. Potentiometrische Titrationskurve von $[\text{3}]^{2+}$, aufgetragen als mittlerer Hydroxylierungsgrad $\bar{n}(\text{pH})$ (s. exp. Teil). ······ exp. Kurve, **** mit $\text{p}K_1 = 5.9$ und $\text{p}K_2 = 9.0$ simulierte Kurve

Abb. 3. Differenzielles Pulspolarogramm von $[\text{3}]^{2+}$ bei verschiedenen pH -Werten. Kurve Nr./ pH : 1/2.5; 2/6.0; 3/7.8; 4/10.0; 5/11.2; 6/12.4

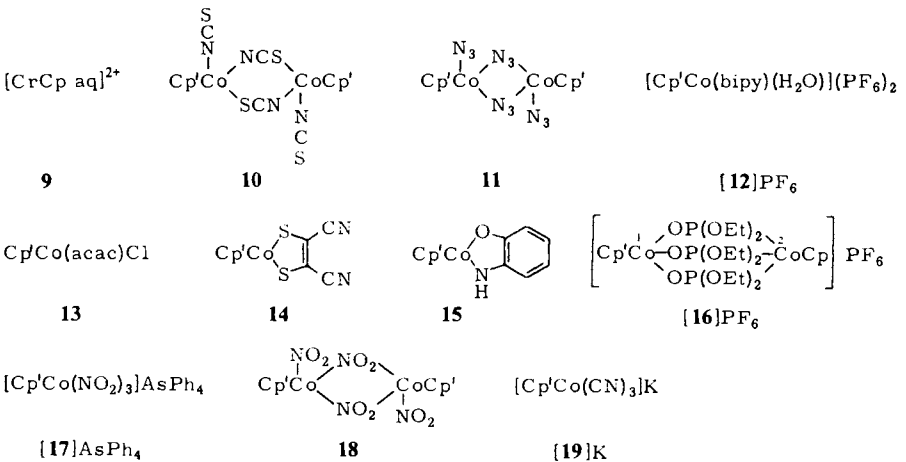
Die Interpretation der Titrationskurve wird durch die Absorptionsspektren (Abb. 1) und die Polarogramme (Abb. 3) im pH -Bereich 3–13 gestützt. Das Fehlen eines isobestischen Punktes über den gesamten pH -Bereich zeigt die Anwesenheit von mehr als zwei Spezies. Graphische Tests¹⁹ sprechen für mindestens vier am Gleichgewicht beteiligte Komplexe. Im differentiellen Pulspolarogramm treten im pH -Bereich 2.5–12.5 ebenfalls vier verschiedene Spezies auf. Cyclische Voltammetrie am hängenden Hg-Tropfen bestätigte die Reversibilität der Elektronenübergänge bei Durchlaufgeschwindigkeiten $> 50 \text{ mV/s}$. Der erste Komplex ($E_{1/2} = -0.50 \text{ V}$ gegen die gesätt. Kalomel-elektrode bei $\text{pH} 2.5$) verschwindet oberhalb $\text{pH} 6.5$ simultan mit dem Farbumschlag der Lösung von Blau nach Violett. Eine weitere Stufe tritt zwischen $\text{pH} 5.5$ und 10 und zwei zwischen $\text{pH} 10$ und 12.5 auf. Im Unterschied zum Absorptionsspektrum, das sich oberhalb $\text{pH} 8$ nurmehr geringfügig ändert, geht aus den polarographischen Messungen hervor, daß auch im alkalischen Bereich noch mehrere Komplexe nebeneinander vorliegen.

Neben dem kürzlich beschriebenen Chromanalogen $[\text{CrCpaq}]^{2+}$ ($[\text{9}]^{2+}$)²⁰ und den länger bekannten Aren-Kationen $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{aq}]^{2+}$, $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ²¹, ist $[\text{3}]^{2+}$ das dritte

Beispiel eines metallorganischen Aqua-Ions. Seine Resistenz gegen hydrolytische Abspaltung des π -Liganden in schwach saurem Medium erscheint der von $[9]^{2+}$ vergleichbar und ist jedenfalls geringer als die der acideren Aren-Kationen. Die relativ geringe Acidität von $[3]^{2+}$ gleicht derjenigen der Tri- und Tetraamminaquacobalt(III)-Ionen (pK_1 5.3 – 5.7¹⁸) und unterstreicht das ausgeprägte Donorvermögen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden.

Komplexbildung aus wäßriger Lösung

Durch Farbänderung bei der Zugabe einer großen Anzahl von Liganden (z. B. I^- , $C_2O_4^{2-}$, $(NH_2)_2CS$, CH_3CN , C_5H_5N , HSO_3^- u. a.) im Überschuß zur verdünnten wäßrigen Lösung von $[3]^{2+}$ oder $[7]^+$ wird die Bildung entsprechender $CoCp'$ -Komplexe angezeigt. Isoliert und charakterisiert wurden die Komplexe **10**–**19**, von denen z. T. die (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium-(**10**, **11**, **15**, **17**⁹), z. T. auch die (Cyclopentadienyl)cobalt-Analoga (**14**, **15**²², **19**¹³) beschrieben wurden.



Zugabe von Thiocyanat oder Azid zur wäßrigen Lösung von $[3]^{2+}$ oder $[7]^+$ fällt die Neutralkomplexe **10** bzw. **11** aus. $[12]^{2+}$ entsteht mit 2,2'-Bipyridin in halogenidfreier Lösung und $[16]^+$ mit dem „Tripod“-Liganden $[CoCp(PO(OEt)_2)_3]^{2-}$ ²³. Der Neutralkomplex **13** wird aus schwach salzsaurer (pH 3–4), **14** und **15** aus alkalischer Lösung in Gegenwart überschüssiger Liganden extrahiert. Mit Nitrit-Ionen in stöchiometrischer Menge bildet sich, neben weiteren Komplexen (s. u.), das Trinitro-Anion $[17]^-$ und aus **2a, b** in Methanol mit ebenfalls stöchiometrischer Menge Kaliumcyanid das Tricyano-Anion $[19]^-$, das als Kaliumsalz aus Acetonitril isoliert wurde (in Wasser bildet sich $[Co(CN)_6]^{3-}$).

Die Konstitution von **10** folgern wir aus dem scharfen Singulett im ¹H-NMR-Spektrum als Beweis für nur ein vorliegendes Isomeres sowie den IR-Absorptionen (2140, Brücken-CN, 2090, terminale CN, 820, Brücken-CS und 770 cm^{-1} , terminale CS-Schwingung), von denen nach Brückenspaltung mit Triphenylphosphan zu $[CoCp'(NCS)_2PPh_3]$ eine Bande bei 2095 cm^{-1} im ν_{CN} -Bereich, typisch für eine über Stickstoff gebundene NCS-Gruppe, verbleibt. Die Bindung der terminalen NCS-

Tab. 1. Spektroskopische Daten^{a)} isolierter Komplexe $[\text{CoCp}'\text{L}_n\text{X}_{3-n}]^{(n-1)+}$, $n = 0, 1, 2$, und $[\text{CoCp}'\text{X}(\mu\text{-X})_2]$

Verbindung	Farbe	λ_{max} (nm) (ϵ) Solvens	δ_{CH_3} Solvens
$[\text{CoCp}'(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ([3] ²⁺)	blau	598 (580) H ₂ O	1.80 D ₂ O
$[(\text{CoCp}')_2(\mu\text{-OH})_3]\text{BPh}_4$ ([7] BPh ₄)	violett	565 (795) H ₂ O	1.32 (CD ₃) ₂ CO
$[\text{CoCp}'(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})]_2$ (10)	blaugrün	610 (1410) CH ₂ Cl ₂	1.45 CD ₂ Cl ₂
$[\text{CoCp}'\text{N}_3(\mu\text{-N}_3)]_2$ (11)	dunkelgrün	615 (3145) CH ₂ Cl ₂	1.30 CD ₂ Cl ₂
$[\text{CoCp}'(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ ([12] (PF ₆) ₂)	violett	530 (7500) H ₂ O	1.29 (CD ₃) ₂ CO
CoCp'(acac)Cl (13)	blau	610 (930) CH ₂ Cl ₂	1.22 (CD ₃) ₂ CO
CoCp'(S ₂ C ₂ (CN) ₂) (14)	blauviolett	570 (3390) CH ₂ Cl ₂	1.96 (CD ₃) ₂ CO
CoCp'(O(NH)C ₆ H ₄) (15)	indigo	622 (13880) CH ₂ Cl ₂	2.05 CD ₂ Cl ₂
$[\text{CoCp}'(\text{OP}(\text{OEt})_2)_3\text{CoCp}]\text{PF}_6$ ([16] PF ₆)	blau	620 (300) CH ₂ Cl ₂	1.19 (CD ₃) ₂ CO
$[\text{CoCp}'(\text{NO}_2)_3]\text{AsPh}_4$ ([17] AsPh ₄)	braunrot	490 (1377) CHCl ₃	1.35 CDCl ₃
$[\text{CoCp}'(\text{CN})_3]\text{K}$ ([19] K)	gelb	382 (426) CH ₃ CN	1.72 CD ₃ CN

^{a)} IR-Banden und weitere ¹H-NMR-Absorptionen s. Exp. Teil.

Gruppe über Stickstoff ist in **10** anders als im analogen Rhodiumkomplex⁹⁾ und steht mit den Erfahrungen bei Cobaltkomplexen in Einklang.

Die IR-Banden von **11** (2060, 2020, 1290, 1282 und 378 cm⁻¹) ordnen wir nach Literaturvergleich²⁴⁾ den Schwingungen $\nu_{\text{as-}}$, $\nu_{\text{s-}}$ und $\delta_{\text{M-N}_3}$ zu, womit **11** dieselbe Konstitution wie dem betreffenden Rhodiumkomplex⁹⁾ mit zwei über je ein Stickstoffatom verbrückenden Azidgruppen zukommt.

Die Leitfähigkeit von **10** und **11** in Methylenchlorid unterscheidet sich nicht von der des reinen Lösungsmittels, d. h. beide Komplexe liegen ausschließlich in der molekularen Form vor.

Bei der Reaktion von **[3]**²⁺/**[7]**⁺ mit Nitrit in neutraler Lösung wird neben **[17]**⁻, dem anhand seiner IR-Banden (ν_{as} 1323, ν_{s} 1306 und δ_{ONO} 830, 820 cm⁻¹) die Konstitution eines Trinitro-Anions zukommt, noch ein Neutralkomplex, löslich in Methylenchlorid, gebildet. Er zeichnet sich durch verschwindend geringe Leitfähigkeit, zwei Singulets gleicher Intensität im ¹H-NMR-Spektrum ($\delta = 1.15$ und 1.21) und zusätzliche IR-Banden bei 1152 und 1168 cm⁻¹ aus, die für verbrückende NO₂-Gruppen typisch sind²⁵⁾. Für den Komplex, den wir nicht analysenrein erhalten konnten, kommt die Konstitution **18** in Frage, bei der das Anion **[17]**⁻ gegenüber einer monokationischen CoCp'(NO₂)-Einheit als zweizähliger O-Chelatligand fungiert.

Von analytischem Wert ist das *o*-Aminophenol-Derivat **15**. Dank ihres hohen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 14000$) eignet sich die tiefblaue Verbindung zur photo-

metrischen Bestimmung des CoCp' -Restes in Wasser neben Co^{2+} -Ionen, da letztere unter den Bedingungen nicht in die organische Phase extrahiert werden.

Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren aller $\text{Cp}'/\text{Co(III)}$ -Komplexe weisen eine breite Bande ν_1 im sichtbaren Spektralbereich auf (Tab. 1) neben einer intensiven CT-Absorption zwischen 250 und 300 nm. In einigen Verbindungen findet sich eine weitere Bande von ähnlicher Intensität wie ν_1 um 370 nm (vgl. Kurve 8 in Abb. 1; ein nahezu übereinstimmendes Absorptionsspektrum gibt $[\text{7}]\text{BPh}_4$ in Methylenchlorid). Der Spektrentyp entspricht dem oktaedrischer oder schwach gestört oktaedrischer Co(III) -Komplexe mit ausschließlich klassischen Liganden.

Die Orbitalreihenfolge in den Punktgruppen C_{3v} (bzw. C_s) kann leicht von derjenigen der Metallocene abgeleitet werden und muß wie dort (in C_{3v} -Bezeichnung) $2E(xz, yz) \gg A_1(z^2) \approx 1E(x^2 - y^2, xy)$ betragen. Der erste spin- und symmetrieeerlaubte Übergang hat seine Entsprechung im ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ -Übergang der oktaedrischen d^6 -Komplexe und im ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1(2)g}$ -Übergang der d^6 -Metallocene²⁶⁾ und mißt in beiden Fällen zu etwa 90% die Ligandfeldaufspaltung $\Delta^{27)}$.

Gegenüber klassischen Co(III) -Komplexen besitzt die Bande ν_1 einen um bis zu 100mal größeren Extinktionskoeffizienten und bestimmt in jedem Falle die Farbe der Verbindung. Der Grund liegt im hohen Kovalenzanteil der $2E$ -Orbitale infolge des π -cyclischen Liganden. Damit erhalten Übergänge in diese Orbitale erheblichen charge-transfer-Charakter und werden entsprechend intensiv. Der Cp' -Rest spielt im Komplex die Rolle einer auxochromen Gruppe. Unter Konstanthaltung dieses Restes wandert ν_1 beim Gang von Iodid nach Cyanid entlang der spektrochemischen Reihe nahezu vom langwelligem zum kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektralbereiches, und die spektrochemische Reihe wird in den Komplexfarben unmittelbar anschaulich.

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse unterstreichen die erweiterten Möglichkeiten, die sich für die gemischt metallorganisch-klassische Komplexchemie des Cobalts beim Ersatz des Cyclopentadienyl- durch den Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ergeben. Die oben vorgestellte Serie von CoCp' -Komplexen dürfte für ein Element der ersten Übergangsmetallreihe das neben einem π -Liganden vollständigste Spektrum klassischer Coliganden darstellen.

Das Aqua-Ion $[\text{3}]^{2+}$ ist das erste seiner Art, für welches eine potentiometrische Titration durchgeführt werden konnte und in welchem der Einfluß des π -Liganden auf die Acidität des Koordinationswassers quantitativ erfaßbar wird.

Die gegenüber den homologen Rh(III) -Komplexen größere Substitutionsbereitschaft der Co(III) -Komplexe bedingt zwar deren geringere Stabilität, vereinfacht jedoch die Umsetzungen insofern, als sich bevorzugt die thermodynamischen Endprodukte bilden. Eine Ausweitung der Co - gegenüber der Rh -Chemie ist durch die mögliche Reduktion der Co(III) - zu Co(II) -Komplexen gegeben, für die wir in vielen Fällen elektrochemische Hinweise gefunden haben. Hierüber soll in Kürze berichtet werden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Sachbeihilfen. Herrn Prof. Dr. *W. Kläui* sind wir für eine Probe des „Tripod“- Na -Salzes zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Messungen (Gerätedaten s. auch Lit.¹⁾): Potentiometrische Titrationsen wurden mit $N/10$ Lösungen von NaOH, HClO₄ und H₂SO₄ mit einem Potentiographen Metrohm E 336 unter Verwendung einer Glaselektrode bei 0 und 22 °C durchgeführt. Zur Simulation der in Abb. 2 wiedergegebenen Hydroxylierungsfunktion $\bar{n} = ([\text{NaOH}] + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-])/[\text{Co}_{\text{ges}}]$ ¹⁸⁾ wurden im Ausdruck $[10^{(\text{pH} - \text{p}K_1)} + 2 \cdot 10^{(2 \text{pH} - \text{p}K_1 - \text{p}K_2)}]/[1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_1)} + 10^{(2 \text{pH} - \text{p}K_2 - \text{p}K_1)}]$ die Werte für $\text{p}K_1$ und $\text{p}K_2$ variiert, bis sich beste Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve ergab.

Zum numerischen Test auf die Anzahl der im gesamten pH-Bereich auftretenden Komponenten wurde der Rang der Matrix aus den Extinktionen bei 11 Wellenlängen zwischen 350 und 680 nm (Abb. 1) mit dem Programm TRIANG¹⁹⁾ bestimmt. Er wurde zu 3 bei einer Extinktionsunsicherheit von ± 0.04 gefunden. Für den graphischen Test auf drei Spezies wurden nach der in Lit.¹⁹⁾, S. 37, angegebenen Gleichung auf einem HP 9825 Rechner/Plotter Geradenscharen erzeugt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate beurteilt.

Die differentiellen Pulspolarogramme (EG & G Polarograph 174 A und statische Hg-Elektrode SMDE 303) wurden von einer $3 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von [3](BF₄)₂, 0,2 M in LiClO₄, welche sukzessive mit NaOH alkalisiert wurde, aufgenommen. Zur Prüfung auf Reversibilität wurden bei jedem pH-Wert Cyclovoltammogramme am hängenden Hg-Tropfen bei Durchlaufgeschwindigkeiten zwischen 20 und 100 mV/s angefertigt. Hierdurch kann die Anwesenheit unkomplexierter Co²⁺-Ionen, die sich durch charakteristische Desorptionspeaks im Cyclovoltammogramm zu erkennen geben, ausgeschlossen werden.

Die elementaranalytischen Daten der nachfolgend beschriebenen Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Analytische Daten der (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-Komplexe

Verbindung	Formel		C	H	N
[7]BPh ₄ ^{a)}	C ₄₄ H ₅₃ BCo ₂ O ₃ (758.6)	Ber. Gef.	69.67 69.45	7.04 6.92	
10	C ₂₄ H ₃₀ Co ₂ N ₄ S ₄ (311.3)	Ber. Gef.	46.30 46.62	4.85 4.72	
11	C ₂₀ H ₃₀ Co ₂ N ₁₂ (278.2)	Ber. Gef.	43.17 43.06	5.43 5.41	30.20 30.09
[12](PF ₆) ₂	C ₂₀ H ₂₅ CoF ₁₂ N ₂ OP ₂ (658.3)	Ber. Gef.	36.48 36.81	3.80 3.86	
13	C ₂₀ H ₂₅ ClCoO (328.5)	Ber. Gef.	54.79 54.88	6.70 6.73	
14	C ₁₄ H ₁₅ CoN ₂ S ₂ (334.3)	Ber. Gef.	50.34 50.49	4.49 4.55	
15	C ₁₆ H ₂₀ CoNO (301.3)	Ber. Gef.	63.80 63.45	6.65 6.73	
[16]PF ₆	C ₂₇ H ₅₀ Co ₂ F ₆ O ₉ P ₄ (874.4)	Ber. Gef.	37.08 37.25	5.72 5.79	
[17]AsPh ₄	C ₄₄ H ₄₀ AsCoN ₃ O ₆ (715.5)	Ber. Gef.	57.06 57.20	4.93 5.01	5.87 5.62
[19]K	C ₁₃ H ₁₅ CoKN ₃ (312.2)	Ber. Gef.	50.00 49.88	4.81 4.78	

^{a)} Co(komplexometrisch) Ber. 15.53, Gef. 14.98.

Triaqua(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-diperchlorat (**[3]**(ClO₄)₂): 0.80 g (1.52 mmol) **2a**¹⁾ werden in 10 ml 70proz. HClO₄ gelöst. Überschüssiges HClO₄ sowie HCl werden durch längeres Abziehen und Trocknen im Hochvak. bei 0°C entfernt. Es verbleiben 1.35 g (98%, bez. auf [3](ClO₄)₂) eines hellblauen Kristallpulvers, in dessen Lösung keine Chlorid-Ionen mehr nachweisbar sind und das alle Reaktionen auf [3]²⁺ gibt.

In derselben Weise erhält man unter Verwendung von 40proz. wäßriger HBF₄ [3](BF₄)₂.

Tri- μ -hydroxo-bis[(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt]-tetraphenylborat (**[7]**B(C₆H₅)₄): Eine konz. wäßrige Lösung von **2a** oder **2b**¹⁾ wird mit NaOH alkalisiert. Anschließend wird NaBPh₄ zugesetzt. Der violette Niederschlag wird mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und einmal aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Ausb. 70%.

Di(μ -thiocyanato-S,N)-bis[(pentamethylcyclopentadienyl)(thiocyanato-N)cobalt] (**10**): Zur wäßrigen Lösung von **2a** oder **2b** wird KSCN in leichtem Überschuß gegeben, das ausgefallene Produkt abgesaugt, getrocknet und aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Ausb. quantitativ. – IR (KBr): 2140, 2090 (CN) und 820, 770 (CS) cm⁻¹.

Di- μ -azido-bis[azido(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt] (**11**): Wie unter **10** mit NaN₃ statt KSCN. – IR (KBr): 2060, 2020 (NN_{as}), 1290, 1282 (NN_{sym}), 378 (M – N₃) cm⁻¹. Die Substanz ist unempfindlich gegen Zerreiben oder Stoß und verpufft beim Erhitzen auf ca. 200°C.

Aqua(2,2'-bipyridin)(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-bis(hexafluorophosphat) (**[12]**-(PF₆)₂): Die Lösung von 0.26 g (0.50 mmol) **2a** in 10 ml Wasser wird mit 0.32 g (2.4 mmol) 2,2'-Bipyridin, gelöst in 10 ml Ether, verrührt. Nach 10 min wird filtriert und mit NH₄PF₆ gefällt. Ausb. 0.60 g (91%). – ¹H-NMR ((CD₃)₂CO): δ = 1.29 (s, 15H), 1.82 (s, 2H, H₂O), 8.0 (t, 2H), 8.36 (t, 2H), 8.56 (d, 2H), 9.64 (d, 2H).

Chloro(pentamethylcyclopentadienyl)(2,4-pentandionato)cobalt (**13**): Die Lösung von 1.06 g (2.02 mmol) **2a** in 50 ml Wasser wird mit verd. Salzsäure auf pH 3–4 eingestellt. Nach Zugabe von 1.0 g (10 mmol) Acetylaceton wird mit 100 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die blaue organische Phase wird mit schwach HCl-saurem (pH 3–4) Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, eingengt, mit Pentan verdünnt und auf –80°C abgekühlt, wobei das Produkt kristallisiert. Ausb. 1.1 g blaue Kristalle vom Schmp. 118°C (Zers. 180°C). – ¹H-NMR ((CD₃)₂CO): δ = 1.22 (s, 15H), 1.93 (s, 6H), 4.88 (s, 1H).

(1,2-Dicyan-1,2-ethendithiolato-S,S)(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**14**): 0.26 g (0.50 mmol) **2a** werden mit 0.31 g (1.66 mmol) Na₂S₂C₂(CN)₂, suspendiert in 30 ml Methylenchlorid, 0.5 h gerührt, wobei sich die anfangs grüne Lösung intensiv blau färbt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit 20 ml Ether extrahiert, die Etherlösung eingengt und das Produkt mit Pentan ausgefällt. Ausb. 0.29 g (96%).

(2-Amidophenolato-O,N)(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**15**): Zu 1.06 g (2.02 mmol) **2a** in 50 ml Wasser werden 1 g festes NaOH und 0.87 g (8.0 mmol) 2-Aminophenol gegeben. Die wäßrige Phase wird mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mehrmals mit heißem Hexan extrahiert, die vereinigten Extrakte werden eingengt und allmählich auf –80°C abgekühlt, wobei das Produkt ausfällt. Ausb. 1.15 g (95%) schwarzblaues Pulver. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.05 (s, 15H), 2.85 (breites s, 1H, NH), 6.42 (t, 1H), \approx 6.85 (m, 3H). – IR (KBr): 3250 cm⁻¹ (NH).

[(Cyclopentadienyl)cobalt²⁺]-tris(μ -diethylphosphito-O_{Co1}, P_{Co2})-(pentamethylcyclopentadienyl)-cobalt¹⁻-hexafluorophosphat (**[16]**PF₆): Die Lösung von 0.53 g (1.0 mmol) **2a** in 10 ml Wasser wird mit verd. Salzsäure auf pH 3 eingestellt, und 1.23 g (2.2 mmol) Natrium-(cyclopentadienyl)-tris(diethylphosphito-P)cobaltat(1–) (Na-Tripodat²³⁾ werden zugegeben. Nach Filtrieren wird mit NH₄PF₆ gefällt. Kristallisation aus Methanol bei –80°C liefert 1.2 g (68%) blaue Kristalle. –

$^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.19$ (s, 15H), 1.38 (t, 18H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4.32 (breites m, 12H, CH_2O), 4.86 (s, 5H, Cp).

Natrium- und Tetraphenylarsonium-trinitro(pentamethylcyclopentadienyl)cobaltat ([17]Na und [17]AsPh₄): 0.53 g (1.0 mmol) **2a** in 50 ml Wasser werden mit 400 mg (5.0 mmol) NaNO₂, gelöst in 20 ml Wasser, versetzt, worauf die blaue Lösung rot wird. Es wird mit 100 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt und die Wasserphase im Hochvak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Aceton aufgenommen und mit Ether wieder ausgefällt. Ausb. 490 mg (70%).

Zur Darstellung des Tetraphenylarsonium-Salzes wird wie oben verfahren, jedoch die Wasserphase nach der ersten Extraktion mit CH₂Cl₂ mit AsPh₄Cl im Überschuß versetzt. Da das Salz [17]AsPh₄ aus Wasser nur unvollständig ausfällt, wird es wiederum mit CH₂Cl₂ extrahiert und aus der eingeengten Methylenchloridlösung mit Pentan ausgefällt. Ausb. 1.1 g (75%).

Kalium-tricyano(pentamethylcyclopentadienyl)cobaltat ([19]K): 0.53 g (1.0 mmol) **2a** und 1.0 g (15 mmol) KCN werden 2 h in 20 ml absol. Methanol gerührt, wobei sich die Lösung über Rot nach Gelb verfärbt. Danach wird das Methanol abgezogen und der Rückstand in 20 ml Acetonitril aufgenommen. Die Fällung mit Ether ergibt 500 mg (74.9%) gelbes Pulver.

- 1) V. Mitteil.: U. Kölle und B. Fuss, Chem. Ber. **117**, 743 (1984), vorstehend.
- 2) U. Kölle, F. Khouzami und B. Fuss, Angew. Chem. **94**, 132 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 131 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 230.
- 3) Übersicht: P. M. Maitlis, Chem. Soc. Rev. **1981**, 1.
- 4) J. W. Kang und P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. **30**, 127 (1971).
- 5) C. White, A. J. Oliver und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1901.
- 6) D. S. Gill und P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. **87**, 359 (1974).
- 7) C. White, S. J. Thompson und P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. **134**, 319 (1977).
- 8) S. J. Thompson, P. M. Bailey, C. White und P. M. Maitlis, Angew. Chem. **88**, 506 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 490 (1976).
- 9) W. Rigby, P. M. Bailey, J. A. McCleverty und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 371.
- 10) M. J. H. Russell, C. White, A. Yates und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 849.
- 11) C. White, S. J. Thompson und P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. **136**, 87 (1977).
- 12) P. Espinet, P. M. Bailey und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1542.
- 13) J. A. Dineen und P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. **71**, 77 (1974).
- 14) G. Fairhurst und C. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1524.
- 15) U. Kölle, J. Organomet. Chem. **184**, 379 (1980).
- 16) M. L. H. Green und B. A. Pardy, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 355.
- 17) Siehe A. G. Sykes und J. A. Weil, Prog. Inorg. Chem. **13**, 1 (1969).
- 18) G. Schwarzenbach, J. Boesch und H. Egli, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 2141 (1971).
- 19) R. F. Hartley, C. Burgess und R. M. Alcock, Solution Equilibria, S. 36 ff., J. Wiley, New York 1980.
- 20) L. O. Spreer und I. Shah, Inorg. Chem. **20**, 4025 (1981).
- 21) 21a) Y. Hung, W.-J. Kung und H. Taube, Inorg. Chem. **20**, 457 (1981). – 21b) T. Arthur, D. R. Robertson, D. A. Tochter und T. A. Stephenson, J. Organomet. Chem. **208**, 389 (1981), und dort zitierte Lit.
- 22) R. F. Heck, Inorg. Chem. **7**, 1513 (1968).
- 23) W. Kläui, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1403 (1979).
- 24) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 173 ff., J. Wiley, New York 1963.
- 25) Lit.²⁴⁾, S. 54.
- 26) Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson und H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3603 (1971).
- 27) Für Punktgruppen C_{nv} ist die Entartung der drei tiefliegenden d-Orbitale $z^2, x^2 - y^2, xy$ aufgehoben, und neben dem $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$ - ist ein $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{2g}$ -Übergang zu erwarten. In den vorliegenden Fällen sind die beiden Übergänge nicht getrennt zuzuordnen, und die Ligandfeldaufspaltung ist $\Delta = 1/2 (E_{x^2-y^2, xy} + E_{z^2}) - E_{xz, yz}$ ²⁶⁾.

[156/83]